

Rolf Huisgen, Hans Gotthardt<sup>1)</sup> und Rudolf Grashey<sup>2)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXIV<sup>3)</sup>

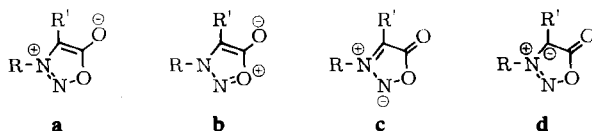
## Pyrazole aus Sydnonen und acetylenischen Dipolarophilen<sup>4)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. August 1967)

Als cyclische Azomethin-imine gehen die Sydnone 1.3-Cycloadditionen an CC-Dreifachbindungen ein; rasche CO<sub>2</sub>-Abgabe führt zu Pyrazolen. 36 Beispiele zeigen die Variationsbreite dieser neuen, präparativ einfach auszuführenden Pyrazol-Synthese. Fallende dipolarophile Aktivität wird in der Folge Acetylencarbonester und -ketone, phenylierte Acetylene, nichtkonjugierte Alkine beobachtet.

Earl und Mackney<sup>5)</sup> studierten in Sydney die Einwirkung von Acetanhydrid auf *N*-Nitroso-*N*-alkyl- oder -*N*-aryl-aminosäuren; sie nannten die kristallinen Anhydride „Sydnone“. Baker und Ollis<sup>6)</sup> erkannten, daß es sich um 5gliedrige aromatische Ringe handelt, die nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbar sind. Sie prägten den Begriff „mesoionische Verbindungen“ für eine größere Klasse von 6π-Aromaten, als deren Prototyp die Sydnone gelten können<sup>6)</sup>.



	R	R'		R	R'
<b>1</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H
<b>2</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>4</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>5</b>	3-Pyridyl	H			

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. H. Gotthardt, Univ. München 1963.

<sup>2)</sup> Versuche R. Grashey, München 1960/61.

<sup>3)</sup> XXXIII. Mitteil.: R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich, Mh. Chem. **98**, 1618 (1967).

<sup>4)</sup> Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt und R. Schmidt, Angew. Chem. **74**, 29 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 48 (1962).

<sup>5)</sup> J. C. Earl und A. W. Mackney, J. chem. Soc. [London] **1935**, 899.

<sup>6)</sup> Übersicht: W. Baker und W. D. Ollis, Quart. Reviews (chem. Soc., London) **11**, 15 (1957). Vgl. auch K. A. Jensen und A. Friediger, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **20**, 1 (1943), C. A. **39**, 2068 (1945).

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit den physikalischen Eigenschaften der Sydnone<sup>6)</sup>. Vergleichsweise wenig wurde über die chemische Reaktivität erarbeitet. Die Betrachtung der Oktett-Grenzformeln **c** und **d** läßt in den Sydnonen *cyclische Azomethin-imine* vermuten. Die Azomethin-imine gehören zu den 1,3-Dipolen, die in den Sextett-Grenzformeln — diese symbolisieren die 1,3-Reaktionsweise — keine Doppelbindung mehr enthalten<sup>7)</sup>. Sie wurden auf verschiedenen Wegen im Münchener Laboratorium bereitet und 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zugeführt<sup>8-10)</sup>.

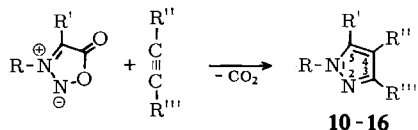
Zu Beginn unserer Untersuchungen lagen bereits zwei Publikationen vor, die sich mit Umsetzungen der Sydnone mit Chinonen<sup>11)</sup> bzw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen und Carbonestern<sup>12)</sup> befaßten. Diese Reaktionen, die später näher besprochen werden, sind nachträglich als 1,3-Dipolare Cycloadditionen erkennbar. Umsetzungen von Sydnonen mit CC-Dreifachbindungen finden sich nicht beschrieben.

### A. Acetylen und nichtkonjugierte Alkine

*N*-Phenyl-sydnon (**1**) vereinigte sich mit *Acetylen* in Aceton bei 170°; unter Freisetzung von Kohlendioxid entstanden 75% 1-Phenyl-pyrazol (**10**), IR-identisch mit einem authent. Präparat.

Die Reaktion von **1** mit *Octin-(1)* in siedendem Toluol erbrachte ein öliges Pyrazol **11** mit korrekten Analysenwerten (Tab. I). Vermutlich tritt der *n*-Hexylrest, den beiden Additionsrichtungen entsprechend, nebeneinander in der Pyrazol-3- und -4-Stellung auf. Wie bei allen im folgenden beschriebenen Reaktionen bot die CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein Maß für das Fortschreiten der Cycloaddition und eine Hilfe für die Wahl der günstigen Reaktionstemperatur.

Tab. I. Pyrazole aus Sydnonen und nichtkonjugierten Alkinen



Reaktions-temp.	R	R	R''	R'''	% Pyrazol	Formel Nr.
170°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	75	<b>10</b>
111°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	[H, n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ]		72	<b>11</b>
114°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> OH	66	<b>12</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	H	58	} <b>13</b>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	28	
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	[H, CH(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]		78	<b>15</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	[H, CH(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]		77	<b>16</b>

<sup>7)</sup> Systematik der 1,3-Dipole: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).

<sup>8)</sup> *R. Huisgen*, *R. Fleischmann* und *A. Eckell*, *Tetrahedron Letters* [London] **12**, 1 (1960); *R. Huisgen* und *A. Eckell*, ebenda **12**, 5 (1960).

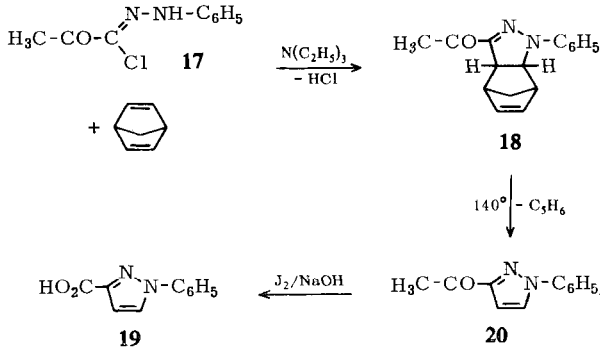
<sup>9)</sup> *R. Huisgen*, *R. Grashey*, *P. Laur* und *H. Leitermann*, *Angew. Chem.* **72**, 416 (1960).

<sup>10)</sup> *R. Huisgen*, *R. Grashey* und *R. Krischke*, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 387.

<sup>11)</sup> *D. L. Hammick* und *D. J. Voaden*, *Chem. and Ind.* **1956**, 739.

<sup>12)</sup> *V. F. Vasil'eva*, *V. G. Yashunskii* und *M. N. Shchukina*, *J. allg. Chem. (russ.)* **30**, 698 (1960), *C. A.* **54**, 24674 (1960).

*N*-Phenyl-sydnon (**1**) setzte sich in siedendem *Propargylalkohol* zu 66% des kristallinen 3-Hydroxymethyl-1-phenyl-pyrazols (**12**) um, dessen Permanganat-Oxydation 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (**19**) ergab. Da die beschriebene Synthese<sup>13)</sup> dieser Carbonsäure der Eindeutigkeit ermangelte, bereiteten wir ein Vergleichspräparat über die im folgenden skizzierte 1,3-Dipolare Cycloaddition des *N*-Phenyl-*C*-acetylnitrilimins.



Aus der Reaktion von **1** mit *Propinal-di-n-propylacetal* gingen 86% eines öligen Gemisches der stellungsisomeren 1-Phenyl-pyrazol-aldehyd-dipropylacetale hervor. Die Chromsäure-Oxydation lieferte quantitativ die 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäuren-(4) und -(3), die man nach Veresterung mit Diazomethan der IR-Analyse unterwarf. Danach wurden die isomeren Acetale **13** und **14** im Verhältnis 68 : 32 gebildet; dies entspricht also dem Verhältnis der beiden Additionsrichtungen.

## B. Phenylierte Acetylene

Die Umsetzungen der Sydnone mit phenylierten Acetylenen als Dipolarophilen sind ergiebig (Tab. 2); die wohlkristallisierten Produkte sind leicht zu reinigen und zu trennen.

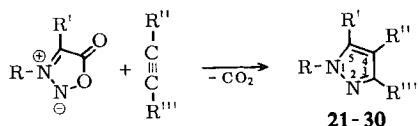
Aus **1** und *Phenylacetylen* in Chlorbenzol bei  $120^\circ$  isolierte man nach Hochvak.-Destillation 79% 1,3-Diphenyl-pyrazol (**21**). Die IR-Analyse des Rohdestillats erlaubte es, die Anwesenheit des isomeren 1,4-Diphenyl-pyrazols bis auf  $< 2\%$  auszuschließen.

Das analog aus **6** erhaltene 3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol (**22**) wurde durch unabhängige Synthese strukturell gesichert. Man setzte Benzylhydrazin mit Benzoyläthylen zu 3-Phenyl-1-benzyl- $\Delta^2$ -pyrazolin um; dessen Chloranil-Dehydrierung ergab 87% **22**.

*C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon (**8**) trat mit überschüssigem Phenylacetylen unter  $CO_2$ -Entbindung zu den Produkten beider Additionsrichtungen zusammen. Die quantitat. IR-Analyse des Rohdestillats wies auf 73% 5-Methyl-1,3-diphenyl- (**23**) und 9% 5-Methyl-1,4-diphenyl-pyrazol (**24**) hin. Fraktionierte Kristallisation gestattete die Trennung. **23** war identisch mit dem Produkt der Verseifung und Decarboxylierung des Carbonsäure-(4)-äthylesters **45**; **24** wurde zur 1,4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) oxydiert und nach Decarboxylierung identifiziert.

<sup>13)</sup> L. Claisen und P. Roosen, Liebigs Ann. Chem. **278**, 274 (1894).

Tab. 2. Pyrazole aus Sydnonen und phenylierten Acetylenen

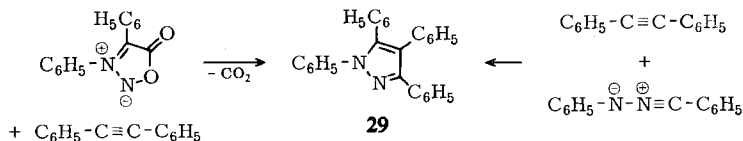


Reaktions-temp.	R	R'	R''	R'''	% Ausb.	Pyrazol Schmp.	Formel
120°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	85–86°	<b>21</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	64–65°	<b>22</b>
142°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	76–77°	<b>23</b>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	9		
135°	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	59–60°	<b>25</b>
135°	3-Pyridyl	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	79–80°	<b>26</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	55–56°	<b>27</b>
160°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	98–99°	<b>28</b>
190°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98	216–218°	<b>29</b>
180°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96	147–148°	<b>30</b>

Die Cycloaddition von **1** an *Methyl-phenyl-acetylen* in siedendem Xylol mit anschließender Kohlendioxid-Abgabe vollzog sich richtungsmäßig eindeutig, nämlich zu 4-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol (**27**) in 83proz. Ausbeute. Die Permanganat-Oxydation erbrachte die bekannte 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4).

Beim Übergang von Phenyl- zum *Diphenylacetylen* pflegt die dipolarophile Aktivität zu sinken. Erst bei 160° reagierte das Sydnon **1** mit Tolan mit brauchbarer Geschwindigkeit, wie die CO<sub>2</sub>-Entwicklung lehrte; die Umsetzungen von **7** und **8** erforderten gar 190 bzw. 180°. Die Abwesenheit von Nebenreaktionen hatte überraschend hohe Ausbeuten (93–98%) zur Folge.

Das 1,3,4-Triphenyl-pyrazol (**28**) stimmte mit der Literaturbeschreibung<sup>14)</sup> nicht überein. Das aus Phenylhydrazin und  $\alpha$ -Benzoyl-styrol erhaltene 1,3,4-Triphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin<sup>15)</sup> ließ sich mit Chloranil zu einem mit **28** identischen Präparat dehydrieren. Zur strukturellen Sicherung des aus **8** erhaltenen 5-Methyl-1,3,4-triphenyl-pyrazols (**30**) wurde die Methylgruppe oxydiert; die Decarboxylierung ergab **28**. Das 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol (**29**) schließlich war identisch mit einem durch Cycloaddition des Diphenylnitrilimins an Tolan gewonnenen Präparat<sup>16)</sup>; die beiden Wege seien einander gegenübergestellt.



<sup>14)</sup> A. Smith, Liebigs Ann. Chem. **289**, 310 (1896).

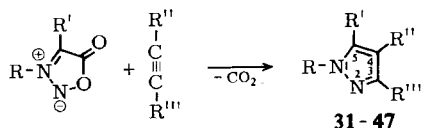
<sup>15)</sup> L. Mehr, E. I. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. **77**, 984 (1955).

<sup>16)</sup> R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1962).

### C. Carbonester und Ketone der Acetylenreihe

Wie gegenüber vielen anderen 1,3-Dipolen, ist auch hier die Konjugation der acetylenischen Dreifachbindung mit Carbonester- oder Ketonfunktionen mit einer Steigerung der dipolarophilen Aktivität verbunden. Die Umsetzung des Sydnon **1** mit 2 Äquiv. *Propiolsäure-methylester* in Xylol bei 100° erbrachte unter CO<sub>2</sub>-Eliminierung die Produkte beider Additionsrichtungen. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation; die quantit. IR-Analyse einer Probe des Rohdestillats wies auf 70% **31** und 22% **32**. Das Hauptprodukt **31** war identisch mit dem Methylester von **19**; der 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (**32**) stimmte mit den Daten der Literatur<sup>17)</sup> überein (Tab. 3).

Tab. 3. Pyrazole aus Sydnonen und Carbonestern bzw. Ketonen der Acetylenreihe



Reaktions-temp.	R	R'	R''	R'''	% Ausb.	Pyrazol Schmp.	Formel
100°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	70	77–78°	<b>31</b>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	22	130–131°	<b>32</b>
100°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	68	83–84°	<b>33</b>
100°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	55	54–55°	<b>34</b>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	29	70–71°	<b>35</b>
90°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	92	99–100°	<b>36</b>
120°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	93	Öl	<b>37</b>
120°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	57–59°	<b>38</b>
95°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	93–94°	<b>39</b>
135°	4-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	121–122°	<b>40</b>
135°	4-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	95–96°	<b>41</b>
135°	4-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98	92–93°	<b>42</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46	69–71°	<b>43</b>
160°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	146–147°	<b>44</b>
110°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	105–106°	<b>45</b>
132°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99	103–104°	<b>46</b>
135°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	140–141°	<b>47</b>

Bei der analogen Reaktion des *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon (**8**) wurden wiederum beide Additionsrichtungen beschritten, diesmal im Verhältnis 65 : 35. Die Carbonester **34** und **35** fanden sich beschrieben.

Besonders glatt vollzogen sich die Umsetzungen mit *Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester*. Die Symmetrie des Dipolarophils führt zu eindeutigen Produkten, deren Konstitution sich aus dem Synthesepinzipp ergibt. Aus den Sydnonen **1**, **6** und **8** erhielt man die Dicarbonester **36–38** in 92–100% Ausbeute. Wir überführten **38** durch alkalische Hydrolyse und Decarboxylierung in das bekannte 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol. Den öligen Dicarbonsäureester **37** charakterisierte man in Form der zu 95% erhaltenen kristallinen Dicarbonsäure.

17) W. Wislicenus und W. Bindemann, Liebigs Ann. Chem. **316**, 18 (1901).

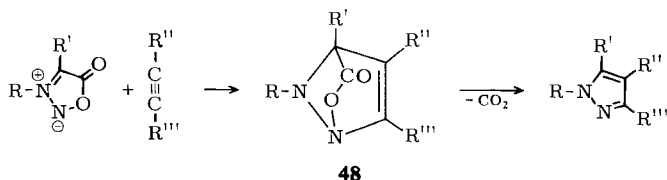
Es ist nicht erforderlich, von fertigen Sydnonen auszugehen. Die Vereinigung der Anhydrierung der Nitroso-sek.-aminosäure mit der 1.3-Cycloaddition zu einem einzigen Arbeitsgang bedeutet eine Vereinfachung des Synthesepinzips. Erwärmt man *N*-Nitroso-*N*-phenyl-glycin mit 2,5 Äquiv. Acetylendicarbonsäureester in überschüssigem siedendem Acetanhydrid, so resultierten 74% des 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4)-dimethylesters (**36**).

Bei den Reaktionen von 7 Sydnonen mit *Phenylpropionsäure-äthylester* wurde nur eine der beiden möglichen Additionsrichtungen eingeschlagen, und zwar die zum 4-Carbonester der Pyrazolreihe führende (Tab. 3). Aus der Hydrolyse von **39** ging die bekannte<sup>16)</sup> 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) hervor. Der Carbonester **43** wurde zum 3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol (**22**), oben aus **6** und Phenylacetylen erhalten, abgebaut. Der zu 98% isolierte 3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**42**) wurde durch Umwandlung in 1.3-Diphenyl-pyrazol (**21**) strukturell gesichert. Den Ester **44** überführte man in 1.3.5-Triphenyl-pyrazol, identisch mit dem Addukt des Diphenylnitrilimins an Phenylacetylen<sup>16)</sup>.

Lediglich zwei Versuche mit **1** beleuchten die hohe dipolarophile Aktivität von Acetylen-ketonen. Das mit *Phenyl-acetyl-acetylen* in siedendem Chlorbenzol quantitativ erhaltene 1.3-Diphenyl-4-acetyl-pyrazol (**46**) wurde mit Hypojodit zur Carbonsäure oxydiert. Die Orientierung entspricht also der bei Phenylpropionsäureester beobachteten. Die Additionsrichtung des einheitlichen, aus **1** und *Phenyl-benzoyl-acetylen* isolierten Produkts wurde aus Analogiegründen erschlossen.

## D. Diskussion

Die Natur des Dipolarophils beeinflusst die Geschwindigkeit der Kohlendioxid-Abspaltung aus Sydnonen. Die Kinetik folgt dem Gesetz der 2. Ordnung<sup>1,18)</sup>. Damit ist eine primäre, geschwindigkeitsbestimmende Anlagerung des Dipolarophils an das im Sydnon incorporierte Azomethin-imin-System sichergestellt. Über Argumente, die eine Mehrzentren-Cycloaddition wahrscheinlicher machen als eine nucleophile oder elektrophile Zweistufen-Addition, wird später berichtet<sup>18)</sup>.



Der Cycloaddition zu **48** folgt eine rasche  $\text{CO}_2$ -Abgabe, die in der Geschwindigkeit möglicherweise schon von der Bildung des aromatischen Pyrazolrings profitiert.

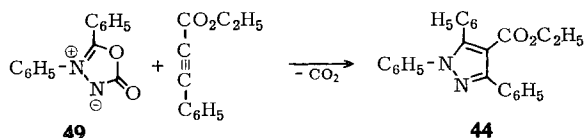
Die Orientierungsregeln der Cycloaddition sind vergleichsweise weniger scharf ausgeprägt als bei früher untersuchten Azomethin-iminen<sup>8,9)</sup>. Phenylreste des acetylenischen Dipolarophils treten bevorzugt in 3-Position des Pyrazols auf. Für Carbonesterguppen ist dieser Vorzug geringer, aber immer noch deutlich. Acetylene mit Phenylrest und Carbonester- bzw. Ketongruppe zeigen einheitliche Orientierung mit Phenyl in 3-Stellung.

<sup>18)</sup> R. Huisgen und H. Gotthardt, Manuskript in Vorbereitung.

Die neue Pyrazolsynthese beansprucht präparatives Interesse. Vor allem die höher-substituierten Vertreter der Tab. 1–3 sind mit keiner anderen Methode bequemer zugänglich. Die Synthese von Pyrazolen durch Cycloadditionen der Nitrilimine an Alkine<sup>16, 19)</sup> findet hier eine willkommene Ergänzung.

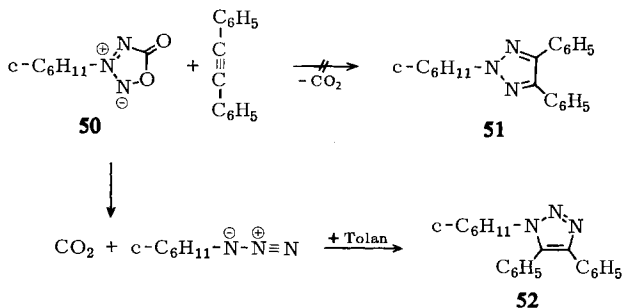
### E. Cycloadditionen einiger weiterer mesoionischer Aromaten

Das aus *N*<sup>α</sup>-Benzoyl-phenylhydrazin und Phosgen zugängliche Anhydro-5-hydroxy-2,3-diphenyl-1,3,4-oxadiazolium-hydroxid<sup>20)</sup> (**49**) weist im Vergleich mit dem Sydnon O und CO in vertauschten Ringpositionen auf. Dieses „Isosydnon“ **49** steht hinter dem Sydnon **7** in der 1,3-dipolaren Aktivität erheblich zurück. Erst nach mehrtägigem Erhitzen mit Phenylpropioisäure-äthylester auf 150° isolierte man 53% **44**, also das gleiche Produkt, das auch aus **7** und Phenylpropiolester hervorging.



Die Bildung von **44** läßt außer einer primären Cycloaddition an **49** noch eine zweite Deutung zu. Aus einer spontanen Kohlendioxid-Abspaltung aus **49** mit gleichzeitiger Phenylwanderung könnte Diphenylnitrilimin resultieren. Von diesem ist bekannt, daß es sich mit Phenylpropioisäureester ebenfalls zu **44** vereinigt<sup>16)</sup>. Gegen diese Auffassung spricht aber die Beständigkeit des Isosydnon **49** bei 150°.

Bei der Säurebehandlung von 1-Nitroso-1-alkyl-semicarbaziden erhielten *Boyer* und *Hernandez*<sup>21)</sup> mesoionische Abkömmlinge der 1,2,3,4-Oxatriazolion-Reihe. Falls diese 1,3-dipolare Aktivität entfalteten, würde es sich hier um den ersten Vertreter der Klasse der Azimine<sup>7)</sup> handeln. Die Cyclohexylverbindung **50** erwies sich als recht temperaturbeständig. 20stdg. Einwirkung auf Tolan bei 200° unter Lithiumchlorid-Katalyse (Beschleunigung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung) führte zu 37% eines Adduktes der erwarteten Zusammensetzung.



19) R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).

20) M. Hashimoto und M. Ohta, Bull. Soc. chim. Japan **34**, 668 (1961), C. A. **56**, 11580 (1962).

21) J. H. Boyer und J. A. Hernandez, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5124 (1956).

Es lag jedoch nicht das Triazol **51** vor, sondern das Isomere **52**, das auch aus Cyclohexylazid und Tolan zugänglich ist. Demnach kommt es hier nicht zur Wechselwirkung mit dem Dipolarophil vor der CO<sub>2</sub>-Abgabe (wie bei Sydnon und Isosydnon), sondern erst *nach* dieser.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für freundliche Förderung bestens gedankt. Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz, München, führten die zahlreichen Mikroanalysen aus.

## Beschreibung der Versuche

### Mesoionische Verbindungen

Die meisten wurden nach Literaturvorschriften bereitet. Die infraroten Carbonylfrequenzen der Tab. 4 beziehen sich auf KBr-Preßlinge; die UV-Spektren wurden in Dioxan aufgenommen.

Tab. 4. Spektrale Daten einiger mesoionischer Aromaten

Formel-Nr.	Literatur	C=O cm <sup>-1</sup>	UV-Maxima : 10 <sup>3</sup> /cm (log ε)
<b>1</b>	5)	1758	31.5 (3.54); 42.1 (3.95)
<b>2</b>	22)	1730	31.1 (3.70); 40.6 (4.20); 47.5 (4.06)
<b>3</b>	24)	1741	35.9 (4.00); 45.3 (3.94)
<b>4</b>	22)	1754	31.4 (3.67); 41.3 (4.04); 47.6 (3.96)
<b>5</b>	23)	1728	31.1 (3.59); 42.3 (3.97); 47.6 (3.80)
<b>6</b>	22)	1711, 1728	33.6 (3.82); 47.3 (3.89)
<b>7</b>	22)	1754	29.4 (4.03); 42.3 (3.99); 47.6 (4.07)
<b>8</b>	5)	1738	32.5 (3.45)
<b>9</b>	24)	1710	30.9 (4.10); 38.7 (3.70); 42.1 (3.73)
<b>49</b>	20)	1750	30.1 (3.97); 43.7 (4.10)
<b>50</b>	21)	1791	37.8 (3.59)

### Reaktionen mit nichtkonjugierten Alkinen

*1-Phenyl-pyrazol (10)*: 1.62 g *N-Phenyl-sydnon (1)* (10.0 mMol) erhitzte man mit der Lösung von ca. 2.5 g *Acetylen* in 10 ccm Aceton im Einschlußrohr 25 Stdn. auf 170°. Aus der eingeeengten braunen Lösung gingen bei 115–125° (Bad)/11 Torr 1.07 g (75%) blaßgelbes Öl über, das nach erneuter Vak.-Dest.  $n_D^{25}$  1.5955 aufwies. Das IR-Filmspektrum stimmte überein mit dem eines aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin bereiteten Präparats<sup>25)</sup>.

UV (Dioxan): 39 050/cm (log ε 4.17); 47 050/cm (log ε 4.07).

*3- (und 4)-Hexyl-1-phenyl-pyrazol (11)*: Nach 52stdg. Erhitzen von 1.62 g **1** (10.0 mMol), 25 mMol *Octin-(1)* und 8 ccm Toluol im 130°-Bad ließ man erkalten, saugte von 0.38 g **1** ab und engte unter 11 Torr ein. Bei 200–205° (Bad)/11 Torr destillierten 1.255 g (72%, bez. auf umgesetztes **1**) zitronengelbes Öl; nach wiederholter Destillation zeigte das farblose Produkt  $n_D^{20}$  1.5468.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (228.3) Ber. C 78.90 H 8.83 N 12.27 Gef. C 78.77 H 8.84 N 12.44

22) W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, J. chem. Soc. [London] **1949**, 307.

23) J. M. Tien und I. M. Hunsberger, J. Amer. chem. Soc. **83**, 178 (1961).

24) R. A. Eade und J. C. Earl, J. chem. Soc. [London] **1946**, 591; **1948**, 2307.

25) I. L. Finar und K. E. Godfrey, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2293.



*3-Hydroxymethyl-1-phenyl-pyrazol (12)*: 10.0 mMol **1** wurden in 10 ccm *Propargylalkohol* 24 Stdn. rückfließend gekocht, dann i. Vak. eingeeengt. Bei 135° (Bad)/0.005 Torr gingen 1.71 g hellgelbes Öl über. Aus Äther/Petroläther (40–80°) schieden sich 1.14 g (66%) glänzende Blättchen mit Schmp. 44–48° ab. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Petroläther schmolzen die farblosen glänzenden Schuppen bei 52.5–54°.

IR (KBr): OH (ass.) 3230, starke Aromatenbande 1602, arom. CH-Wagging 688, 745, 754/cm.

$C_{10}H_{10}N_2O$  (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 69.31 H 5.75 N 16.02

*Oxydation von 12*: 130 mg **12** erhitzte man mit 500 mg *Kaliumpermanganat* in 5 ccm stabilem Pyridin und 5 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem Dampfbad. Unter Kühlung wurde mit 2*n* HCl angesäuert, mit Natriumhydrogensulfit reduziert und mit Äther ausgezogen. Die Ätherphase schüttelte man mit 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus und gewann aus der wäbr. Lösung durch Ansäuern 72 mg *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)* (**19**) in farblosen verfilzten Nadeln mit Schmp. 138.5–140.5°; aus Wasser Schmp. 144–145.5° (Lit.<sup>13</sup>): 146°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bestätigten die Identität mit dem Produkt nachstehender Synthese.

$C_{10}H_8N_2O_2$  (188.2) Ber. C 63.82 H 4.29 N 14.89 Gef. C 63.55 H 4.26 N 14.67

*Unabhängige Synthese der 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)* (**19**): 983 mg *Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid*<sup>26)</sup> (**17**), 5.0 ccm *Bicyclo[2.2.1]heptadien* und 2.0 ccm *Triäthylamin* wurden in 5 ccm Benzol 1 Stde. auf 70° erhitzt. Man saugte vom Triäthylammoniumchlorid ab und erhielt bei der Destillation bei 140–150° (Bad)/11 Torr unter Abspaltung von Cyclopentadien 701 mg (75%) *1-Phenyl-3-acetyl-pyrazol* (**20**) als hellgelbes Öl. 300 mg davon ergaben mit *Hypoiodit* 126 mg **19** (42%) mit Schmp. 139–141°; aus Wasser Schmp. 145–146°.

*1-Phenyl-pyrazol-aldehyd-(4)-dipropylacetal (13)* und *1-Phenyl-pyrazol-aldehyd-(3)-dipropylacetal (14)*: 10.0 mMol **1** wurden mit 4.0 g *Propinal-dipropylacetal* (28.5 mMol) in 10 ccm Xylol 3 Stdn. gekocht, wobei 9.8 mMol CO<sub>2</sub> austraten. Bei 145–155° (Bad)/0.02 Torr destillierten 2.37 g **13** + **14** (86% roh) als hellgelbes Öl. Nach Redestillation *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5411.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$  (274.4) Ber. C 70.04 H 8.08 Gef. C 70.23 H 7.69

*Oxydation von 13 + 14*: 730 mg Destillat wurden mit 500 mg *Chromsäure* in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von 2 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 8 Stdn. bei 20° behandelt. Die mit Wasser verdünnte Lösung zog man mit Äther aus. Über den Natriumcarbonat-Extrakt wurden 493 mg *Carbonsäure-Gemisch* (99%) in farblosen, bei 183–196° schmelzenden Nadeln isoliert. Ein Teil wurde aus siedendem Wasser umgelöst: *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* mit Schmp. 218–220° (Lit.<sup>17</sup>): 221–222°).

Einen Teil des Säuregemisches überführte man mit *Diazomethan* in die *Methylester 31* und **32**, destillierte und unterwarf der quantitat. IR-Analyse: 3proz. Lösung in Tetrachloräthylen, 0.2-mm-Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Leitz-Infrarotspektrophotometers. Meßbanden für **31** 1057/cm; für **32** 1563/cm. Der Vergleich mit künstlichen Mischungen wies auf ein 68:32-Verhältnis des *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylesters* und des isomeren *3-Carbonsäureesters*. Dieses Verhältnis wurde auf das der Acetale **13** und **14** übertragen (Tab. I).

*1-Benzyl-pyrazol-aldehyd-(3)- und -(4)-dipropylacetal (15)*: 10.0 mMol *N-Benzyl-sydnon* (**6**) wurden mit 40 mMol *Propinal-dipropylacetal* in 10 ccm Xylol 48 Stdn. gekocht; 9.6 mMol

<sup>26)</sup> P. W. Neber und H. Wörner, Liebigs Ann. Chem. **526**, 173 (1936).

CO<sub>2</sub>. Bei 140–160° (Bad)/0.001 Torr gingen 2.25 g Isomerengemisch **15** (78 %) als blaßgelbes Öl über, das nach Redestillation  $n_D^{25}$  1.5170 zeigte. Das Verhältnis der Komponenten wurde nicht bestimmt.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (288.4) Ber. C 70.80 H 8.39 N 9.71 Gef. C 70.80 H 8.03 N 10.00

*5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-aldehyd-(3)- und -(4)-dipropylacetal (16)*: Aus 10 mMol *C-Methyl-N-phenyl-sydnon* (**8**) und 20 mMol *Propinal-dipropylacetal* in 20 ccm siedendem Xylol wurden in 15 Stdn. 10 mMol CO<sub>2</sub> freigesetzt. Bei 125–155° (Bad)/0.001 Torr erhielt man 1.88 g (77 %) blaßgelbes Destillat, vermutlich Isomerengemisch. Ein in Äthanol bereitetes und aus Äthanol umkristallisiertes *Semicarbazon* schmolz bei 187.5–188°. *Rojahn* und *Seitz*<sup>27)</sup> beschrieben *5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-aldehyd-(3)-semicarbazon* mit Schmp. 183°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O (243.3) Ber. C 59.25 H 5.39 N 28.79 Gef. C 59.07 H 4.41 N 28.47

### Umsetzungen mit phenylierten Acetylenen

*1,3-Diphenyl-pyrazol (21)*: Aus 10.0 mMol **1** und 5 ccm *Phenylacetylen* in 10 ccm Chlorbenzol wurden während 20 Stdn. im 120°-Bad 10.0 mMol CO<sub>2</sub> entbunden. Die Destillation bei 160–200°/0.01 Torr erbrachte 2.07 g hellgelbes, in der Kälte kristallin erstarrendes Öl. Ein Teil wurde aus Methanol zu derben farblosen Spießen mit Schmp. 85.5–86° (Lit.<sup>28)</sup>: 84°) umgelöst. Misch-Schmp. und IR-Vergleich bewiesen die Identität mit authent. **21**<sup>19)</sup>.

IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 685, 756; starke Banden bei 1048, 1361, 1455, 1504 und 1602/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (220.3) Ber. N 12.72 Gef. N 12.61

Die quantitat. IR-Gehaltsbestimmung einer Probe des Rohdestillats gründete sich auf die Extinktion der 940/cm-Bande; 3proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, 0.2-mm-Fixküvette. Das Destillat erwies sich als 84proz. an **21**, was 79 % Ausb. entspricht. Eine spezif. Bande des isomeren *1,4-Diphenyl-pyrazols* bei 855/cm hob sich vom Untergrund des Rohdestillat-Spektrums nur als kleiner Peak zweifelhafter Zuordnung ab.

*3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol (22)*: 10 mMol *N-Benzyl-sydnon* (**6**) kochte man mit 33 mMol *Phenylacetylen* 20 Stdn. in 20 ccm Xylol; 8.0 mMol CO<sub>2</sub>. Nach Einengen kristallisierte aus Chloroform/Petroläther **6**; nach Umlösen 0.32 g mit Schmp. 66–67°. Der Mutterlaugen-Rückstand gab bei 160–170° (Bad)/0.001 Torr 1.42 g blaßgelbes Destillat (74 %), das durchkristallisierte; Schmp. 58–61°. Aus Methanol kam **22** in farblosen, bei 63.5–64.8° schmelzenden Nadeln. IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 687, 715, 758, starke Banden bei 912, 1077, 1228, 1450, 1499/cm; 1600/cm-Bande schwach.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.30 H 6.14 N 11.85

*Unabhängige Synthese von 22*: 660 mg (5.0 mMol) *Benzoyläthylen* und 730 mg (6.0 mMol) *Benzylhydrazin* wurden in 8 ccm Äthanol und 2 ccm Eisessig 30 Min. gekocht und mit Wasser bis zur Trübung versetzt; 920 mg (78 %) *3-Phenyl-1-benzyl-1,2-pyrazolin* in farblosen Blättchen, Schmp. 95–96° (Methanol). 400 mg (1.7 mMol) davon wurden mit 1.0 g *Chloranil* (4.1 mMol) 2 Stdn. in 10 ccm Xylol gekocht. Nach Verdünnen mit Äther schüttelte man mit 2*n* NaOH aus, bis der wäßr. Extrakt farblos blieb. Nach Waschen mit Wasser und Vertreiben des Solvens i. Vak. destillierte man bei 160° (Bad)/0.01 Torr 345 mg (87 %) farblose Nadeln mit Schmp. 63–64°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich dienen der Identifizierung.

<sup>27)</sup> C. A. *Rojahn* und A. *Seitz*, Liebigs Ann. Chem. **437**, 297 (1924).

<sup>28)</sup> L. *Knorr* und P. *Duden*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 111 (1893).

*5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol (23)* und *5-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazol (24)*: 3.52 g 8 (20.0 mMol) wurden mit 10 ccm *Phenylacetylen* 7 Stdn. gekocht; 19.4 mMol CO<sub>2</sub>. Bei 155° (Bad)/0.001 Torr erhielt man 5.10 g blaßgelbes, kristallin erstarrendes Öl; das Gewicht des Destillats legt die Anwesenheit oligomerer *Phenylacetylene* nahe.

Eine Probe des Rohdestillats wurde quantitativ IR-analysiert. 4.5- bis 6.5proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, 0.2-mm-Fixküvette, Banden bei 954/cm für **23** und bei 930/cm für **24**. Der Extinktionsvergleich mit künstlichen Mischungen der Reinsubstanzen gestattete eine Absolutbestimmung. Die Probe enthielt 67% **23** und 8.0% **24**. Daraus errechnen sich auf **8** bezogene Ausbeuten von 73% **23** und 8.7% **24**.

Beim mehrfachen Umlösen des Rohdestillats aus Methanol sammelte sich das in geringerer Menge vorliegende *5-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazol (24)* in der Spitzenfraktion: Quadratische Tafeln mit Schmp. 159–160.5° (Lit.<sup>29)</sup>: 159–160.5°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.60 H 6.09 N 12.41

Erneute Hochvak.-Dest. der vereinigten Mutterlaugen und frakt. Kristallisation aus Methanol erbrachte die bei 76–77.5° (Lit.<sup>30</sup>): 77–77.5° schmelzenden Blättchen des *5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazols (23)*; Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

Überführung von **24** in *1.4-Diphenyl-pyrazol*: Oxydation von **24** mit *Kaliumpermanganat* in 50proz. wäbr. Pyridin bei 100°, Ansäuern mit 2*n* HCl und Reduktion mit NaHSO<sub>3</sub> ergab 61% farblose *1.4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)* mit Zers.-P. 214–215°. Deren Mischung mit *Bariumhydroxid* wurde im Mikrokölbchen bei 11 Torr trocken destilliert. Der IR-Vergleich mit einem authent. Präparat<sup>31</sup>) bestätigte die Identität mit *1.4-Diphenyl-pyrazol*.

*1-Methyl-3.5-diphenyl-pyrazol (25)*: 12stdg. Kochen von 10.0 mMol *N-Methyl-C-phenylsydnon (9)* und 10 ccm *Phenylacetylen* in 10 ccm Xylol und Destillation bei 140–160° (Bad)/0.01 Torr gab 2.72 g hellgelbes Öl. Aus Äther/Petroläther gewann man 0.22 g **9** zurück; aus der tiefgekühlten Mutterlauge kamen 1.47 g **25** (72%) in farblosen Rhomboedern, Schmp. 59–60° (Äther/Petroläther). Konstitution aus Analogiegründen erschlossen.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 81.70 H 6.06 N 12.18

*3-Phenyl-1-[pyridyl-(3)]-pyrazol (26)*: Aus 1.63 g (10.0 mMol) *N-[Pyridyl-(3)]-sydnon (5)* und 27 mMol *Phenylacetylen* in 10 ccm siedendem Xylol traten in 3 Stdn. 9.9 mMol CO<sub>2</sub> aus. Bei 180–190° (Bad)/0.5 Torr destillierten 2.04 g (92% roh) blaßgelbes erstarrendes Öl, Schmp. 51–55°. Nach Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Petroläther kamen aus Methanol farblose Nadeln mit Schmp. 79–80°. IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 690, 719, 756 und 802/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (221.3) Ber. C 76.00 H 5.01 N 18.99 Gef. C 76.33 H 5.05 N 18.80

*4-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol (27)*: 10.0 mMol **1** entwickelten mit 30.0 mMol *Methylphenylacetylen* in 10 ccm siedendem Xylol in 20 Stdn. 9.6 mMol CO<sub>2</sub>. Bei 150–170° (Bad)/0.01 Torr 1.95 g (83%) blaßgelbes Destillat, Schmp. 45–48°. Aus Methanol farblose, bei 54.5–56° schmelzende Nadeln.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.09 H 6.04 N 12.10

Die Oxydation von **27** mit *KMnO<sub>4</sub>* in wäbr. Pyridin wie oben ergab 92% *1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*, farbl. Nadeln, Schmp. 201–203° (Wasser) (Lit.<sup>30</sup>): 202–203°; in Misch-Schmp. und IR identisch mit authent. Präparat<sup>16</sup>).

<sup>29)</sup> H. O. House und D. J. Reif, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6525 (1955).

<sup>30)</sup> K. v. Auwers und H. Mauss, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 611 (1926).

<sup>31)</sup> H. Rupe und E. Knup, Helv. chim. Acta **10**, 299 (1927).

*1.3.4-Triphenyl-pyrazol (28)*: 4.5stdg. Erhitzen von 10.0 mMol **1** mit 2.0 g (11.2 mMol) *Tolan* im 160°-Bad war von vollständiger CO<sub>2</sub>-Abgabe begleitet. Man befreite die hellbraune Schmelze bei 140°/0.01 Torr vom *Tolan*-Überschuß und kristallisierte den Rückstand aus Methanol unter Kohlezusatz: 2.76 g (93%) farblose Prismen, Schmp. 98–99° (Lit.<sup>14</sup>): 185°. IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 789, 797, 732, 756, 768, 775; kräftige Banden bei 958, 968, 1058, 1209, 1407, 1426, 1502, 1543, 1598/cm.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 85.06 H 5.50 N 9.53

*Unabhängige Synthese von 28*: 427 mg (1.43 mMol) *1.3.4-Triphenyl-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin*<sup>15</sup> mit Schmp. 135–136° (Lit.<sup>15</sup>): 135–136°; Lit.<sup>32</sup>): 210–211° wurden mit 750 mg (3.05 mMol) *Chloranil* in 10 ccm Xylol 5 Stdn. gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Nach Hochvak.-Dest. 401 mg (95%) **28**, farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 98–99° (Methanol), identisch mit obigem Präparat.

*1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol (29)*: 9stdg. Erhitzen von 2.38 g (10.0 mMol) *C.N-Diphenyl-sydnon (7)* und 16.8 mMol *Tolan* auf 190° gab 10 mMol CO<sub>2</sub> und eine Schmelze, die bei 180–200°/11 Torr vom überschüss. Dipolarophil befreit wurde. Der kristalline Rückstand schmolz bei 215–216°; aus Aceton/Benzol 3.65 g (98%) farblose Nadeln mit Schmp. 216 bis 218° (Lit.<sup>16</sup>): 215–217°), in Misch-Schmp. und IR identisch mit authent.<sup>16</sup> **29**. IR (KBr): 696, 766, 791, 967, 1358, 1498, 1595/cm. UV (Dioxan): 45 100/cm (log ε 4.344).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (372.5) Ber. C 87.06 H 5.41 N 7.52 Gef. C 87.40 H 5.58 N 7.57

*5-Methyl-1.3.4-triphenyl-pyrazol (30)*: Analog vollzog sich die Umsetzung von 10.0 mMol **8** mit 40 mMol *Tolan* in 5 Stdn. bei 180°. Aus Methanol kamen 2.99 g (96%) farblose Nadeln, Schmp. 147–148° (Aceton/Methanol).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03 Gef. C 85.28 H 5.78 N 9.18

*Abbau von 30 zu 28*: 500 mg **30** wurden mit *Permanganat* in wäbr. Pyridin wie oben zu 526 mg (96%) *1.3.4-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)* oxydiert; Schmp. 220–222°. Die trockene Destillation der Mischung mit *Bariumhydroxid* gab bei 98–99° schmelzendes *1.3.4-Triphenyl-pyrazol*, in Misch-Schmp. und IR identisch mit obigem Präparat.

### Reaktionen mit Carbonestern der Acetylenreihe

*1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (31) und -(4)-methylester (32)*: Nach 48 Stdn. war die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aus 10.0 mMol **1** und 1.68 g (20.0 mMol) *Propiolsäure-methylester* in 20 ccm Xylol im 100°-Bad abgeschlossen. Bei 130–140° (Bad)/0.02 Torr gingen 1.91 g mit Schmp. 61.5–66° über. Eine Probe wurde der *quantitat.* IR-Analyse mit Hilfe der Banden bei 1057 und 1077/cm für **31** und bei 1563/cm für **32** unterworfen; 3.5proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>. Der Vergleich mit künstlichen Mischungen lehrte, daß das Destillat zu 97% aus den beiden Isomeren im 76:24-Verhältnis bestand. Das entspricht 70% Ausb. an **31** und 22% **32**.

Bei der frakt. Kristallisation aus Methanol bzw. Äther/Petroläther erwies sich der *4-Carbon-ester 32* als schwerer löslich: Farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 130.5–131° (Lit.<sup>17</sup>): 128–129°. IR (KBr): C=O 1725, C–O 1140, 1243, 1256/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202.2) Ber. C 65.33 H 4.98 N 13.86 Gef. C 65.66 H 4.85 N 14.05

Aus den Mutterlaugen erhielt man reinen *3-Carbonester 31* in farblosen, bei 77–78° schmelzenden Nadeln (Lit.<sup>13</sup>): 77°), in IR und Misch-Schmp. identisch mit dem Methylester von **19**. IR (KBr): C=O 1728 mit Schulter bei 1745; C–O 1163, 1265/cm.

Gef. C 65.89 H 5.13

<sup>32</sup> *Ilford Ltd.* (Erf. *J. D. Kendall* und *G. F. Duffin*), Amer. Pat. 2740793, C. A. **50**, 13466 (1956).

*1-Benzyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (33)*: Die mit 10.0 mMol **6** wie oben vorgenommene Umsetzung (3 Stdn. 110°, 5 Stdn. 130°; 9.8 mMol CO<sub>2</sub>) lieferte ohne Destillation 1.47 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 83–84° (Benzol/Petroläther). IR (KBr): C=O 1721, C–O 1235, arom. CH-Wagging 709, 774 und 805/cm. Konstitution aus Analogiegründen angenommen.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.85 H 5.74 N 12.97

*5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (34)* und *-carbonsäure-(4)-methylester (35)*: Aus 10.0 mMol **8** und 5.0 ccm *Methylpropiolat* in 5.0 ccm Xylol traten in 1 Stde. bei Siedetemp. 9.6 mMol CO<sub>2</sub> aus. Die Destillation bei 130–190° (Bad)/0.001 Torr ergab 2.05 g kristallin erstarrendes, hellgelbes Öl, das quantitativ. IR-analysiert wurde. Meßbanden: 1147/cm für **34** und 873/cm für **35**; Lösung in CCl<sub>4</sub>, 0.2-mm-Fixküvette. Der Vergleich mit künstlichen Mischungen zeigte, daß das Rohdestillat 88% der isomeren Carbonester im 65:35-Verhältnis enthielt; dies entspricht Ausbeuten von 55% **34** und 29% **35**.

Frakt. Kristallisation aus Äther/Petroläther erbrachte zunächst den *3-Carbonester 34* in farblosen, bei 53.5–55° schmelzenden Tafeln (Lit.<sup>33)</sup>: 55–56°, identisch mit einem aus authent. Säure<sup>13)</sup> hergestellten Präparat. IR (KBr): C=O 1715, C–O 1240, arom. CH-Wagging 696, 717 und 763/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.62 H 5.74 N 12.93

Aus der Mutterlauge kamen die farblosen Nadeln des *4-Carbonesters 35* mit Schmp. 70–70.6° (Lit.<sup>33)</sup>: 71°; in Misch-Schmp. und IR identisch mit einem aus Äthoxymethylen-acetessigester bereiteten Präparat<sup>33)</sup>.

*1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (36)*

a) Man erwärmte 10.0 mMol **1** mit 16.3 mMol *Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester* in 10 ccm Toluol 4 Stdn. auf 90°, engte i. Vak. ein und kristallisierte aus Methylenchlorid/Petroläther: 2.40 g (92%), Schmp. 99–100° (Lit.<sup>34)</sup>: 97–98°) aus Methanol. IR (KBr): C=O 1707, 1740; C–O 1168, 1245, 1286; arom. CH-Wagging 687, 763/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (260.2) Ber. C 59.99 H 4.65 N 10.77 Gef. C 60.18 H 4.70 N 10.94

b) 1.80 g (10.0 mMol) *N-Nitroso-N-phenyl-glycin* wurden mit 25 mMol *Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester* in 20 ccm siedendem *Acetanhydrid* umgesetzt, wobei in 3 Min. 8.0 mMol und in 30 Min. 9.8 mMol CO<sub>2</sub> entwichen. Die hellbraune Lösung wurde bei 11 Torr eingeeengt, der Rückstand aus Methanol kristallisiert. Umlösen ergab 1.93 g (74%) derbe Nadeln mit Schmp. 99–100°.

*1-Benzyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (37)*: Aus 10.0 mMol **6** und 20.0 mMol *Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester* in 20 ccm Xylol wurden in 5 Stdn. bei 120° 10.0 mMol CO<sub>2</sub> freigesetzt. Bei 185° (Bad)/0.001 Torr gingen 2.68 g (98%) hellgelbes Öl über. 300 mg davon wurden mit 30proz. siedender methanol. *Kalilauge* zu 255 mg *1-Benzyl-pyrazol-dicarbon-säure-(3.4)* mit Zers.-P. 195.5–197° hydrolysiert; Ausb. an **37** damit 93%. Die Säure wurde analysiert.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (246.2) Ber. C 58.53 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.19 H 4.25 N 11.51

*5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-dicarbon-säure-(3.4)-dimethylester (38)*: 10.0 mMol **8** wurden wie vorstehend umgesetzt; in 1 Stde. bei 120° 9.2 mMol CO<sub>2</sub>. Das bei 180° (Bad)/0.001 Torr übergehende Öl (2.74 g, 100%) kristallisierte und schmolz bei 54–57°. Aus Methanol farblose hexagonale Säulen mit Schmp. 57.0–59.4°. IR (KBr): C=O 1702, 1730/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.83 H 5.20 N 10.43

<sup>33)</sup> L. Claisen, C. Niegemann und F. Thomas, Liebigs Ann. Chem. **295**, 301 (1897).

<sup>34)</sup> L. Balbiano, Gazz. chim. ital. **28** I, 382 (1898).

Die Hydrolyse von **38** mit 30proz. methanol. Kalilauge lieferte 97% 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4) in farblosen Nadeln mit Zers.-P. 241–243° (Lit.<sup>35)</sup>: 198°. IR (KBr): C=O 1693, arom. CH-Wagging 682, 698, 771/cm.

$C_{12}H_{10}N_2O_4$  (246.2) Ber. C 58.53 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.63 H 4.11 N 11.46

Gleiche Mengen dieser Dicarbonensäure und Calciumhydroxid wurden gemischt und bei 180–210° (Bad)/11 Torr destilliert: 64% 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol als farbloses Öl, dessen IR-Spektrum mit dem eines authent. Präparats<sup>36)</sup> übereinstimmte.

1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**39**): 10.0 mMol **1** wurden mit 18 mMol Phenylpropionsäure-äthylester in 10 ccm Toluol 84 Stdn. auf 95° erhitzt. Nach Einengen, zuletzt i. Hochvak., erhielt man aus Äthanol 2.29 g (82%) **39** neben 65 mg **1**. Farblose Nadeln mit Schmp. 93–94°.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$  (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.84 H 5.27 N 9.68

Mit methanol. Kalilauge gelangte man quantitativ zur 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Schmp. 204–205°, identisch mit authent. Präparat<sup>16)</sup>.

3-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**40**): 10.0 mMol *N*-[4-Chlorphenyl]-sydnon (**2**) erhitzte man mit 4.0 ccm (24 mMol) Phenylpropionsäure-äthylester 3 Stdn. in 10 ccm siedendem Xylol. Der Rückstand nach Einengen i. Hochvak. kam aus Methanol in farblosen Nadeln (3.01 g, 92%), Schmp. 121.5–122.5°. IR (KBr): C=O 1695, C–O 1273, 1286; st. Bande 1530/cm.

$C_{18}H_{15}ClN_2O_2$  (326.8) Ber. C 66.15 H 4.77 N 8.57 Gef. C 66.37 H 4.82 N 8.76

3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**41**): Ein Versuch mit *N*-[4-Methoxy-phenyl]-sydnon (**3**) wie vorstehend erbrachte 2.67 g (83%) farblose Nadeln, Schmp. 95–96° (Methanol). IR (KBr): C=O 1694, C–O 1250, 1271/cm, starke Doppelbande 1510, 1525/cm.

$C_{19}H_{18}N_2O_3$  (322.4) Ber. C 70.79 H 5.63 N 8.69 Gef. C 70.57 H 5.58 N 8.64

3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**42**): Produkt aus *N*-[4-Tolyl]-sydnon (**4**), wie vorstehend, destillierte bei 210–220° (Bad)/0.01 Torr als hellgelbes zähes Öl (3.18 g). Aus Methanol kamen 2.99 g (98%) derbe Prismen, Schmp. 92–93°. IR (KBr): C=O 1694, C–O 1269; starke Bande 1529/cm.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$  (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.19 H 5.97 N 8.89

Abbau von **42** zu 1,3-Diphenyl-pyrazol (**21**): 500 mg **42** kochte man mit 10 ccm 20proz. methanol. Kalilauge, verdünnte mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an: 442 mg (97%) 3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol-carbonsäure-(4), Schmp. 194–195°. Die Mischung von 300 mg mit gleichem Gewicht Bariumhydroxid gab bei der Destillation unter 11 Torr 211 mg (83%) 3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol, farblose Nadeln mit Schmp. 111–112.5° (80proz. Methanol).

$C_{16}H_{14}N_2$  (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.74 H 6.26 N 11.86

175 mg 3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol behandelte man mit 500 mg  $KMnO_4$  in 10 ccm 50proz. wäbr. Pyridin 4 Stdn. bei 100° und arbeitete mit HCl und  $NaHSO_3$  auf: 102 mg (52%) 3-Phenyl-1-[4-carboxy-phenyl]-pyrazol, Schmp. 219–220°. Die trockene Destillation, zusammen mit Bariumhydroxid, erbrachte farblose, bei 85–86° schmelzende Nadeln; Misch-Schmp. und IR-Vergleich zeigten Identität mit **21**.

<sup>35)</sup> L. Knorr und H. Laubmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 172 (1889).

<sup>36)</sup> K. v. Auwers und H. Broche, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3880 (1922).

*3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (43)*: Das Produkt der mit **6** vorstehend ausgeführten Reaktion (nach 16 Stdn. 9.6 mMol CO<sub>2</sub>) ging bei 200–205°(Bad)/0.0005 Torr als hellgelbes Öl (2.15 g) über, das aus Benzol an 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt wurde. Aus Methanol 1.41 g (46%) farblose Nadeln mit Schmp. 69–70.8°. IR (KBr): C=O 1708, C–O 1125, 1186, 1277; arom. CH-Wagging 695, 712, 738, 766, 784/cm.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.68 H 5.89 N 9.14

*Überführung von 43 in 22*: Alkalische Esterhydrolyse ergab *3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*, farblose Nadeln mit Schmp. 189–190°. Die Destillation mit *Bariumhydroxid* bei 280–300° (Bad)/11 Torr lieferte das bei 63–64° schmelzende *3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol*, mit **22** durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich identifiziert.

*1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (44)*: 10.0 mMol **7** und 23 mMol *Phenylpropionsäure-äthylester* erhitzte man in 10 ccm *p*-Cymol 6 Stdn. auf 160°. Nach Einengen bei 11 Torr isolierte man aus Methanol 3.21 g (87%); aus Aceton/Methanol Schmp. 146–147° (Lit.<sup>37)</sup>: 145–146.5°). IR (KBr): C=O 1709, arom. CH-Wagging 703 und 764 (breit mit Schultern).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (368.4) Ber. C 78.24 H 5.47 N 7.60 Gef. C 78.23 H 5.40 N 7.78

*Überführung von 44 in 1.3.5-Triphenyl-pyrazol*: Die alkal. Hydrolyse ergab 98% *1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* mit Zers.-P. 242–243°. Die Decarboxylierung durch *Bariumhydroxid*-Destillation vollzog sich mit 69% Ausb., Schmp. 138.5–139.5° (Lit.<sup>38)</sup>: 137–138°). Identifizierung mit authent. Präparat<sup>16)</sup> durch Misch-Schmp. und IR.

*5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (45)*: Aus 10.0 mMol **8** und 20 mMol *Phenylpropionsäure-äthylester* in 20 ccm Xylol 7.5 Stdn. im 110°-Bad; 9.4 mMol CO<sub>2</sub>. Bei 180° (Bad)/0.001 Torr gingen 2.52 g (82%) zähes Öl über, das mit Methanol durchkristallisierte; farblose Würfel mit Schmp. 105–106° (Methanol). Mit einem Präparat aus Acetessigsäure-äthylester und Diphenylnitrilim<sup>16)</sup> im Misch-Schmp. keine Depression; übereinstimmende IR-Spektren.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.84 H 6.04 N 9.26

*Überführung von 45 in 23*: Alkalische Hydrolyse erbrachte 98% *5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*, Zers.-P. 193–195° (Lit.<sup>16)</sup>: 193–194°). Bei der Destillation unter normalem Druck erhielt man 82% *5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol*, Schmp. 74.5–77.5°, identisch mit **23**.

### Reaktionen mit Acetylen-ketonen

*1.3-Diphenyl-4-acetyl-pyrazol (46)*: Man kochte 10.0 mMol **1** mit 2.88 g (20.0 mMol) *Phenyl-acetyl-acetylen* in 10 ccm Chlorbenzol 12 Stdn.; 10.0 mMol CO<sub>2</sub>. Destillation bei 175–200° (Bad)/0.01 Torr ergab 2.60 g (99%) mit Schmp. 95–99°. Aus Methanol farblose, derbe, bei 102.5–104° schmelzende Spieße. IR (KBr): C=O 1660/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68 Gef. C 78.29 H 5.36 N 10.96

*Oxydation von 46*: Die Suspension von 200 mg **46** und 800 mg *Jod* in 20 ccm Wasser versetzte man unter Schütteln und gelindem Erwärmen mit 20 ccm 20proz. *Kalilauge*. Nach 1 Stde. saugte man vom Jodoform ab, säuerte unter Zusatz von NaHSO<sub>3</sub> an und erhielt 181 mg (90%) farblose *1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*, Schmp. 201–203°, identisch mit dem Präparat von S. 549.

<sup>37)</sup> G. Minunni und S. D'Urso, Gazz. chim. ital. **58**, 691 (1928).

<sup>38)</sup> L. Knorr und H. Laubmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1205 (1888).

*1.3-Diphenyl-4-benzoyl-pyrazol (47)*: Beim 16stdg. Kochen von 10.0 mMol **1** und 2.22 g (10.8 mMol) *Phenyl-benzoyl-acetylen* in 10 ccm Xylol wurde die ber. CO<sub>2</sub>-Menge freigesetzt. Den Rückstand nach Einengen bei 11 Torr kristallisierte man aus Methanol: 2.67 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 140–141° (Aceton/Methanol 2:1). IR (KBr): C=O 1640, arom. CH-Wagging 674, 684, 723, 746, 760, 778/cm.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. C 81.49 H 4.64 N 8.41

#### Versuche mit weiteren mesoionischen Aromaten

*1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (44)*: 2.38 g (10.0 mMol) des *mesoionischen 1.3.4-Oxadiazolons 49*<sup>20)</sup> und 4.20 g (24 mMol) *Phenylpropionsäure-äthylester* in 10 ccm *p*-Cymol erhitzte man 4 Tage im 150°-Bad. Der Rückstand der i. Vak. eingengten Lösung wurde aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert: Unter Aufarbeitung der Mutterlauge 1.94 g (53%), Schmp. 144–146° (Aceton/Methanol); identisch mit dem aus *C.N*-Diphenylsydnon (**7**) und Phenylpropiolester erhaltenen Präparat.

*1-Cyclohexyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (52)*: 846 mg (5.00 mMol) *Anhydro-5-hydroxy-3-cyclohexyl-1.2.3.4-oxatriazolium-hydroxid (50)*<sup>21)</sup> erhitzte man mit 10.0 mMol *Diphenylacetylen* und 50 mg *Lithiumchlorid* 20 Stdn. im 200°-Bad; 9.0 mMol CO<sub>2</sub> wurden freigesetzt. Bei 170–200° (Bad)/0.001 Torr gingen 1.67 g blaßgrünes Öl über, aus dem mit Äther/Petroläther (40–60°) 562 mg (37%) farblose Nadeln mit Schmp. 149–152° erhalten wurden. Nach Umlösen aus Methanol Schmp. 159–160°.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (303.4) Ber. C 79.17 H 6.98 N 13.85 Gef. C 78.95 H 6.54 N 13.83

Ein Vergleichspräparat bereitete man aus 2.5 g *Cyclohexylazid* und 1 g *Tolan* durch 70stdg. Kochen in 8 ccm Benzol. Man engte ein bis 120° (Bad)/0.001 Torr und kristallisierte aus Methanol 182 mg **52**, Schmp. 159–160°; Misch-Schmp. und IR zeigten die Identität.

Versuche, **50** mit *Phenylpropionsäure-äthylester*, *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* oder *Phenyl-benzoyl-acetylen* zur Reaktion zu bringen, führten nicht zu definierten Produkten.

[367/67]